

原環センター トピックス

RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT FUNDING AND RESEARCH CENTER TOPICS

2000.12.NO.55

目次

炭素鋼の腐食による水素ガス発生の実験的検討について
センターのうごき

炭素鋼の腐食による水素ガス発生の実験的検討について

1. はじめに

放射性廃棄物のうち放射能レベルの高い廃棄物は地下深部に建設される施設で処分することが考えられている。この処分施設では、施設を通過した地下水が生物圏へ移行した場合でも、一般公衆に対し放射線の影響を超える被ばくがないよう、人工バリア・天然バリアを組み合わせた処分システムが検討されている。

処分される廃棄物には、原子力施設の解体や再処理施設から発生する炭素鋼やステンレスなどの金属廃棄物、プラスチックなどの有機物がある。これらは、金属腐食や微生物分解などによりガスが発生する。廃棄物を収納する廃棄体容器、処分施設のコンクリート構築物に使われる鉄筋も同様にガスを発生すると考えられる(表-1)。

これらのガスの発生は処分施設内の圧力を上昇させ、発生量によってはバリアへの力学的な影響を与える可能性がある。また、ガス圧が放射性物質で汚染された処分施設内の水や空気を周辺岩盤に押し出し、放射性物質が処分施設外の生物圏に

移行させる、等の影響が生じると考えられる。

処分場でのガス影響を検討した事例では、既往の試験データなどから発生の特性値、例えば金属の腐食速度などを安全側に設定していると考えられるものの、より合理的な処分システムを確立するには今後のデータの蓄積が必要であると思われる。

表-1 処分施設のガス発生源

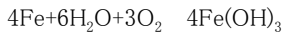
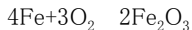
対象物	材料種類	内 容	ガス発生形態
廃棄物	金属	炭素鋼、ステンレス鋼、ジルカロイ、アルミニウム	金属腐食
	有機物	イオン交換樹脂、プラスチック、アスファルト	微生物作用 放射線分解
	モルタル他	水分	放射線分解
廃棄体容器	金属材料	炭素鋼、ステンレス鋼	金属腐食
	鉄筋	炭素鋼	金属腐食
	コンクリート等	水分	放射線分解
コンクリート構築物	鉄筋	炭素鋼	金属腐食
	セメント	鉄	金属腐食

(財)原子力環境整備促進・資金管理センター(以下「当センター」)では、安全かつ合理的な処分システムの確立を目的に、平成5年度よりこれらガス発生の影響評価のための試験・検討を行ってきている。本トピックスでは炭素鋼の腐食による水素ガスの発生についての研究を紹介する。

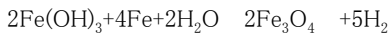
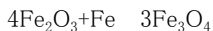
2. 処分環境における金属腐食

処分環境に存在する地下水等により、好気、嫌気条件のいずれでも金属腐食が生じ、これにによって水素ガスが発生する可能性がある。鉄の腐食反応の例を示すと下式のとおりである。

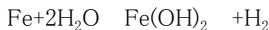
- 鉄の好気性腐食



- 鉄の酸化膜還元



- 鉄の嫌気性腐食



処分施設内の金属に接触する地下水は、廃棄体容器を収納するコンクリート構築物、あるいは構築物内の充填モルタルによりアルカリ性を示す。

また、地下水の流入・流出があったとしても流速が十分小さいことから、金属に接する地下水の溶存酸素は金属の好気性腐食反応により消費され、溶存酸素の量は相当に低下すると考えられる。

このようなことから、処分環境下での金属腐食は「アルカリ・還元雰囲気での金属腐食」として捉えることができる。

アルカリ性溶液における鉄(以下 Fe)の腐食反応を電位-pH 平衡図及び実測の分極曲線に基づいて電気化学的に模式化すると図-1のように考えられる。

内部アノード分極曲線は Fe の平衡電位 E_{Fe}^0 より活性態域を経て不動態域に移行し、さらに電位が + 方向になると溶液中の塩化物イオン Cl^- により不動態皮膜を局部的に破壊する局部腐食域に達する。アノード反応は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ である。

一方、内部カソード分極曲線は溶液中の酸素濃度によって異なり、カソード反応は次の2種類に大別されると考えられる。

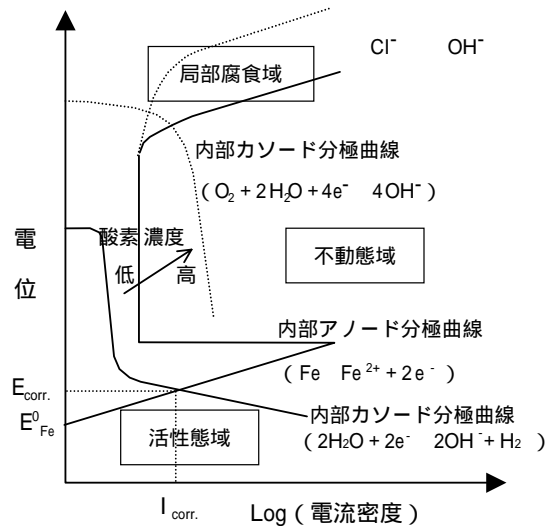


図-1 電気化学的模式図

高酸素条件下のカソード反応は $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ が生じるが、酸素濃度が比較的低い場合には $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ も共存する。

低酸素条件下のカソード反応は $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ となり、水素ガスが発生する。

Fe の腐食速度は内部アノード分極曲線と内部カソード分極曲線の交点の電流密度である i_{corr} に相当する。

溶液中に酸素が殆ど存在しない場合には活性態域の腐食挙動を示し、 i_{corr} に相当する水素ガスを発生し、Fe は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ やマグネタイト Fe_3O_4 として沈殿する。

十分な酸素が存在する場合には不動態化し、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が酸化皮膜として生成する。しかし、溶液の水酸化物イオンや塩素イオン (OH^- , Cl^-) の濃度に応じて局部腐食を起こし、水素ガスが発生すると考えられる。

このように、腐食挙動は溶液の酸素濃度や pH によって異なり、また溶液組成 (Cl^- 濃度など) や炭素鋼の表面状態なども腐食挙動に影響すると考えられる。

3. 既往の研究

処分環境下での金属腐食による水素ガスの発生は、アルカリ還元雰囲気での金属腐食を対象にするため、一般の空気中における金属腐食に比べ研

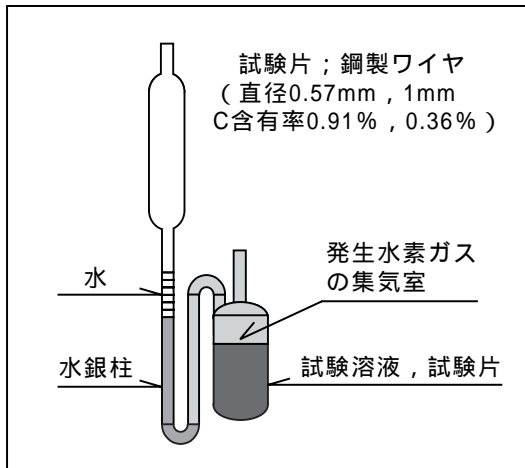


図-2 試験装置⁽¹⁾

究例は非常に少なく、主に研究は放射性廃棄物の処分事業に係る研究機関にて行われている。

スイス NAGRA (放射性廃棄物管理協同組合) の研究例¹⁾を以下に示す。この研究は低/中レベルの放射性廃棄物の地層処分を想定して、炭素鋼の腐食による水素ガスの発生量を実験的に求めたものである。

図-2 に実験装置を示す。炭素鋼を密閉容器内の試験溶液に浸し、発生する水素ガスをガス圧で測定するものである。溶液には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 、 KOH 溶液 (各 pH12.8) のほか、セメント空隙水を模擬したもの (pH13 程度) 等が用いられている。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 、 KOH 溶液での試験結果を図-3 に示す。同図より水素ガス発生速度を求めると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液では $1 \sim 2 \text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{y}$ を示したが、 NaOH や KOH のように同じ pH でも溶液の化学組成に著しく依存することがわかった。しかし、処分施設の NaOH 、 KOH は地下水で比較的早く洗い流されて、pH は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によって支配される。このため、最終的には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液の水素発生速度が重要になるとしている。

また、 NaOH 、 KOH の 1 価イオンと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の 2 価イオンの異なった挙動に対して、その機構が不明であるため、アルカリ溶液中の水素ガスの発生速度は $10 \text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{y}$ と仮定するのが安全であると述べている。

なお、この研究例では水素ガスの発生量をガス圧から求めているが、試験片の重量減少、電気化学測定、あるいは水素ガス発生量を直接測定する方法も取られている。

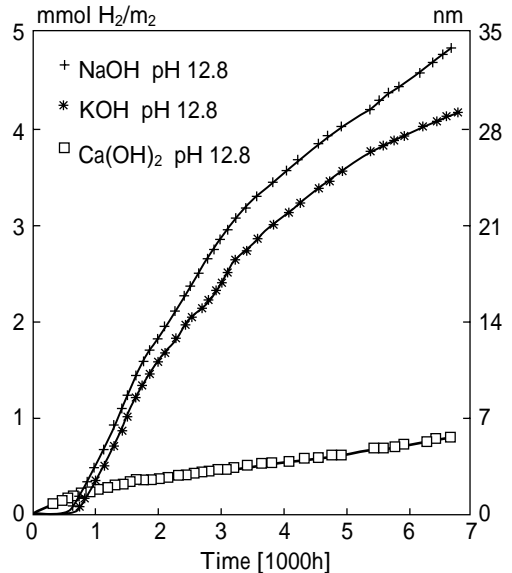


図-3 NAGRA 試験結果⁽¹⁾

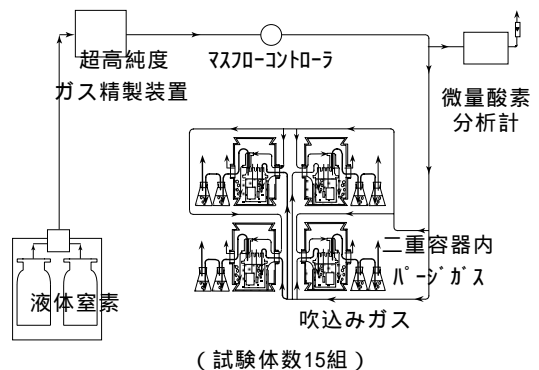


図-4 低酸素条件下の試験システム概要

4. 実験的検討

当センターでは金属材料 (炭素鋼) の腐食に伴う水素ガスの発生について、pH、酸素濃度、溶液中の塩化物イオン濃度、温度などの影響を調べる各種の基礎的試験・検討を平成 5 年度より実施してきている。ここでは、pH と酸素濃度の影響に関する実験結果について紹介する。

(1) 実験方法

・試験装置

試験装置は、常に一定の酸素濃度に維持できるガスフロー型で、試験容器に吹込むキャリアガスには窒素ガスを使用した (図-4)。

試験容器は、空気中の酸素が入り込まないようにガラス製の二重容器（図-5）を使用し、また試験容器の圧力を大気圧よりも大きく維持するようキャリアガスの注入量は約200ml/minに設定した。

・試験条件

試験条件を表-2に示す。

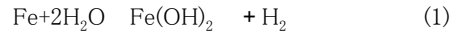
試験片は炭素鋼試験片を用い、試験前にショットブラスト処理を施して表面の皮膜を排除してから試験した。試験溶液はpH11.8のセメント平衡水を基本として用い、NaOHでpH調整した5種類の溶液を使用した。表-3に溶液の初期組成の例を示す。

容器内の酸素濃度は、キャリアガス中の酸素濃度を種々のガス精製装置を用いて調整することによった。設定したキャリアガスの濃度は高酸素条件20%、低酸素条件の100ppb、1ppbの3種類を設定した。水素ガスの発生量は、試験容器を約1日間密閉し、密閉期間に蓄積された発生水素ガスを順次HIDガスクロマトグラフで分析した。

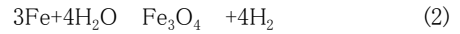
(2) 溶液のpHと酸素濃度の影響について

水素ガス発生速度及び等価腐食速度の時間変化を図-6～8に示す。

等価腐食速度 ($R_{\mu m/y}$) は次の総括反応により水素ガスの発生速度 ($Nmol/m^2 \cdot y$) から求められる。



(換算式 $R_{\mu m/y} = 7.12 \times Nmol/m^2 \cdot y$)



(換算式 $R_{\mu m/y} = 5.34 \times Nmol/m^2 \cdot y$)

表-2 試験条件

項目	内容
供試体	・ショットブラスト処理した炭素鋼 (SPHC 平板)
試験溶液	・5種類のpH (pH11.8、12.5、13.0、13.5、14.0) ・溶液温度 35°C
試験雰囲気	・3種類の吹込みガスの酸素濃度 (酸素濃度 20%、100ppb、1ppb)

表-3 試験溶液の初期組成

組成	濃度 (mmol/L)
Na ⁺	4.4
K ⁺	0.64
Ca ⁺	2.2
Mg ²⁺	0.0008
Fe ²⁺	-
Al ³⁺	0.17
Si	0.13
HCO ₃ ⁻ +CO ₃ ²⁻	0.12
SO ₄ ²⁻	0.13
Cl ⁻	9.9
PH:11.8	

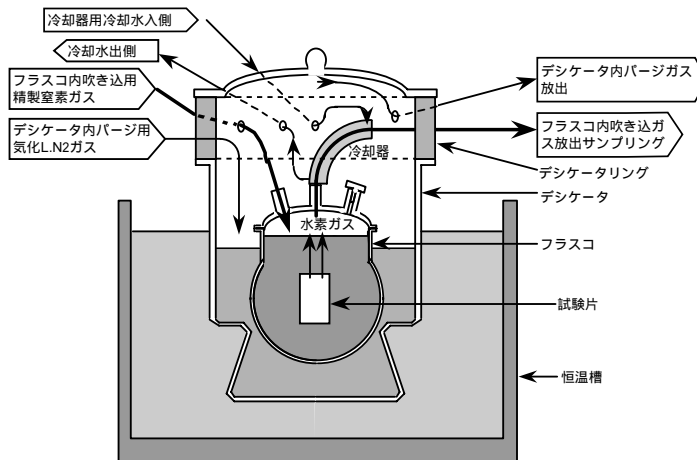


図-5 試験容器

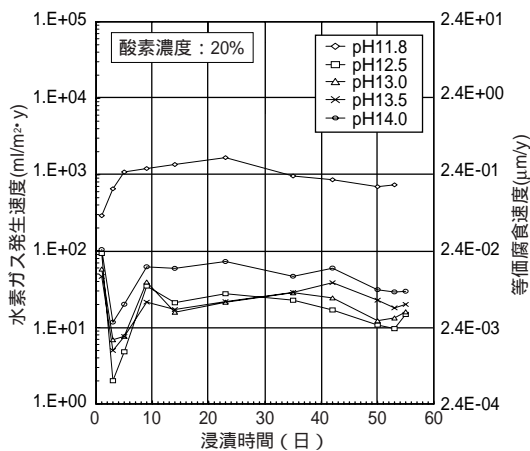


図-6 浸漬時間と水素ガス発生速度
(酸素濃度 20%)

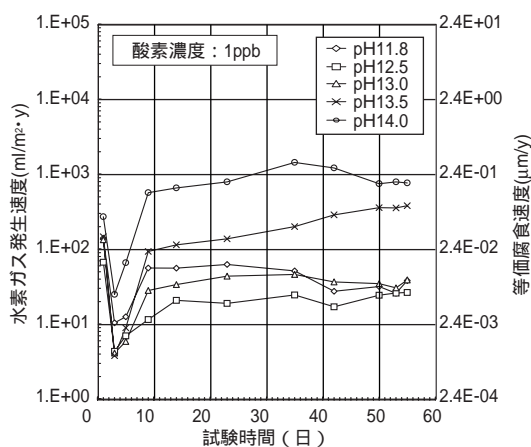


図-8 浸漬時間と水素ガス発生速度
(酸素濃度 1ppb)

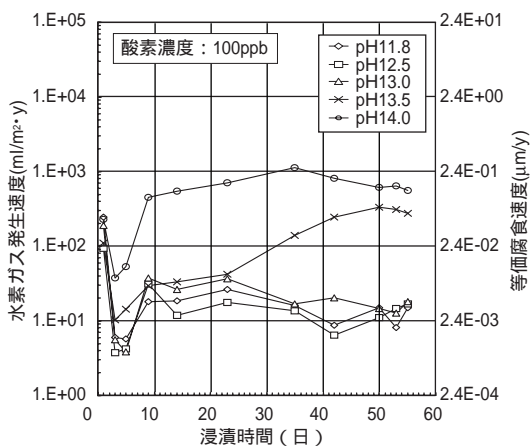


図-7 浸漬時間と水素ガス発生速度
(酸素濃度 100ppb)

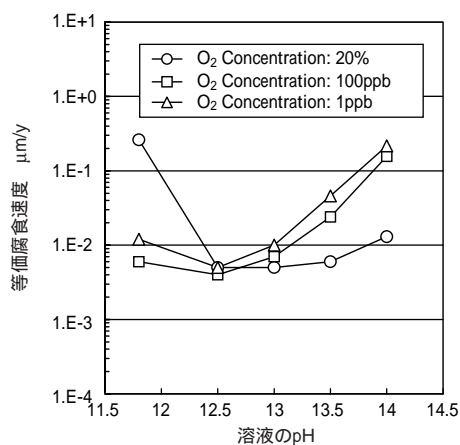


図-9 pHと等価腐食速度

炭素鋼の腐食速度から水素ガス発生量を評価する場合には、式(2)が保守的な評価として使われるため、ここでも同式を用いて等価腐食速度を求めている。

ガス発生速度の実験結果は浸漬の初期で減少した。これは試験片の表面状態に影響されたものと考えられるが、10日以降は低酸素条件の1ppb-pH13.5、100ppb-pH13.5を除いて顕著な変化は見られなかった。

図-9にpHと等価腐食速度の結果を示す。等価腐食速度は、試験期間55日間の水素ガスの総発生量を年換算し、これを前述の腐食反応式を用いて求めた値である。

pH12.5以上のアルカリ溶液では、水素ガス発

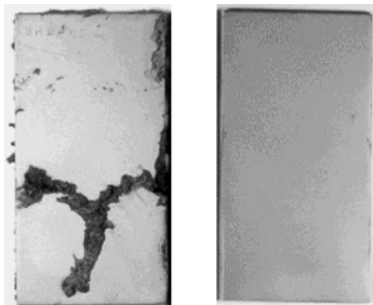
生速度はpHの上昇とともに増加しており、等価腐食速度は1ppb-pH14で最も高く、約0.2 $\mu\text{m}/\text{y}$ を示した。

表-4に試験後の試験片の外観観察(写真-1)、表面皮膜解析の結果を示す。20%-pH11.8で局部的に赤褐色/黒色の腐食生成物が観察されたが、薄膜X線回折(TFXRD)により腐食生成物は大気中で生成される $\alpha\text{-FeOOH}$ と Fe_3O_4 であることがわかった。また、低酸素で高アルカリの試験ケース1ppb-pH13.5及び1ppb-pH14、100ppb-pH13.5及び100ppb-pH14で薄い灰色の腐食生成物が見られた。

これらの表面皮膜は Fe_3O_4 と同定されたが、腐食生成物は表面皮膜が非常に薄い等の理由で検出されなかった。その他の試験片については

表-4 外観と表面皮膜解析

酸素濃度	PH	試験後の外観観察	X線光電子分光分析	薄膜X線回折	レーザラマン分光分析
20%	11.8	局部的に赤褐色 / 黒色の腐食生成物	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ α-FeOOH	ピーク非検出
	12.5	金属光沢		α-Fe	
	13.0			α-Fe Na ₂ CO ₃	非品質
	13.5				
14.0					
100ppb	11.8	金属光沢	Fe ₃ O ₄	α-Fe	ピーク非検出
	12.5				
	13.0	薄い灰色の腐食生成物		α-Fe Na ₂ CO ₃	非品質
	13.5				
14.0					
1ppb	11.8	金属光沢	Fe ₃ O ₄	α-Fe	ピーク非検出
	12.5				
	13.0	薄い灰色の腐食生成物		α-Fe Na ₂ CO ₃	非品質
	13.5				
14.0					



写-1 試験後の外観

試験後も金属光沢を保っていた。

これらより、水素ガスの発生機構は下記のように考察できると考えられる。

・高酸素条件（酸素濃度 20%）

実験において pH14 ~ 12.5 においてガス発生量が少ないのは試験片表面が不動態化したためであり、一方 pH11.8 において局部腐食を起したためガス発生量が多くなっていると考えられる（図-1 の模式図参照）。

・低酸素条件（酸素濃度 100ppb、1ppb）

pH14 において最もガス発生量が多いが、外観上は局部腐食は生じておらず、活性溶解により水素ガスが発生したと考えられる。pH13.5 では

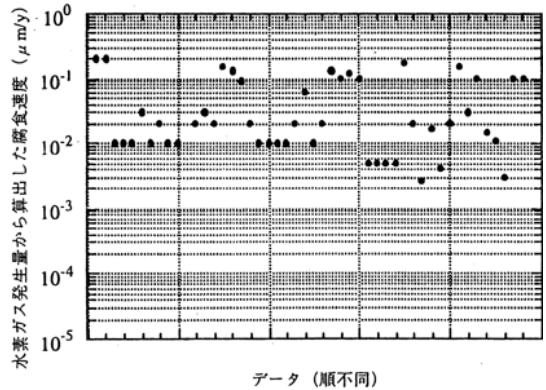


図-10 等価腐食速度

図-7、8に見られるように浸漬して約 30 日前後で水素ガスが増加しているが、これは不動態域から活性域に移行したためと考えられる。一方、pH11.8 ~ 13 では不動態化したためガス発生量は少なくなったといえる。また、等価腐食速度は pH12.5 を境に増加する傾向が見られるが、これは pH12.5 から pH14 上がるにつれ試験前の空气中で形成された初期皮膜が複合イオン (HFeO²⁻) となって溶解しやすくなったためと推察される。

以上のことから、アルカリ・還元雰囲気での処分環境では、金属に接する地下水の pH によって腐食機構が異なることが考えられ、本実験では酸素濃度 1ppb、100ppb の等価腐食速度は約 0.005 ~ 0.2μm/y であった。

なお、図-10 に当センターの試験で得られた試験データ及び国内外の試験データについて、水素ガス発生量から算出した炭素鋼の等価腐食速度を示す。引用したデータは雰囲気酸素濃度が 1ppm 程度あるいはそれ以下と推定されるもの、溶液がセメント平衡水 (pH が約 12) 相当で試験期間が 10 日以上のものである。同図は、試験条件や計測精度が画一化されたものでないと考えられるため、参考値として捉える必要があるが、同図から炭素鋼の等価腐食速度は約 0.001 ~ 0.2μm/y の範囲にあることが伺われる。

5. 試験における課題と今後の予定

金属腐食による水素ガスの発生量を試験的に検



写-2 ガス発生量試験装置の全景

討する場合、発生する水素ガスが非常に微量であること、また腐食速度は浸漬初期に大きく時間の経過と共に安定化していくことから、長期にわたって高精度で、連続測定できる装置が必要と考えられる。このため、当センターでは平成 11 年度に従来の装置を等価腐食速度 $0.001\mu\text{m}/\text{y}$ の精度で連続測定できる装置に改良した（写-2）。

主な改良点は、ガス分析装置に大気圧イオン化質量分析装置を用いて高精度連続測定としたこと。

また、高精度測定を維持するためにキャリアガスを窒素ガスからアルゴンガスに変更し、大気圧イオン化質量分析装置の性能保持のため前処理装置により測定ガス中の水分除去を行ったことである。

図-11、12 に装置の適用性試験の結果を示す。

試験容器内の雰囲気条件を表すバックグラウンド（試験片無し）は水素ガス、酸素ガス及び水分を測定した。各測定値は安定しており、試験片である炭素鋼以外の水素ガスの発生や外部からの酸素の混入は殆ど見られない。また、試験片を浸漬した結果では、3 試験片ともほぼ同一の挙動 / 数値を示しており、試験のバラツキは小さく、十分な再現性を示していると思われる。

今後の課題として、炭素鋼の腐食速度の評価があげられる。これは発生した水素ガスから総括反応で得られる等価腐食速度と、試験片の腐食減量から求めた腐食速度を比較して、前者のほうが小さい結果になることである。これについては試験開始時に試験系に残留していた酸素の影響等の原因が考えられるが、まだ原因は確定されていない。

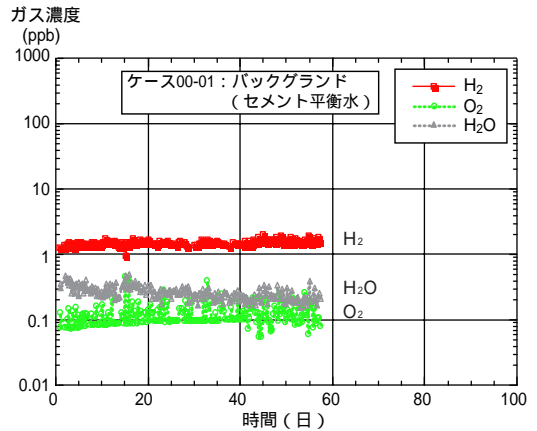


図-11 改良試験装置の適用性試験
（バックグラウンド）

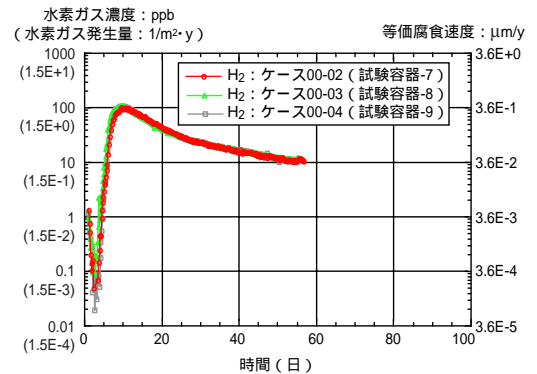


図-12 改良試験装置の適用性試験
（試験片有り）

当センターでは、今までの基礎試験の結果を基に新しい試験装置による詳細な試験を開始している。

今後は、安全かつ合理的な処分システムの確立に向け、腐食速度の評価に関する課題を含め、アルカリ・還元雰囲気での金属腐食による水素ガスの発生機構と腐食速度の定量化を図っていく予定である。

文献

- 1) P.Kreis, "Hydrogen evolution from corrosion of iron and steel in Low/Intermediate level waste repositories", NAGRA Technical Report NTB 91-21, 1991

（徳山 清治、佐伯 悌）

センターのうごき

第6回 評議員会開催

平成12年9月19日(火)開催の第6回評議員会において、「特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律第58条第2項の法人の指定」、「寄附行為の一部変更」及び「理事の選任」について付議し、提案のとおり承認されました。

この理事の選任において、次の方々が選任されました。

区分	新任	役職
非常勤理事	(12.10.1付) 深海 博明	慶應義塾大学経済学部 教授
非常勤理事	(12.10.1付) 住田 光生	日本公認会計士協会 副会長

第50回 臨時理事会開催

平成12年9月22日(金)開催の第50回臨時理事会において、「特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律第58条第2項の法人の指定」、「寄附行為の一部変更」、及び「評議員の選出」について付議し、提案のとおり承認されました。

この評議員の選出において、次の方々が選出され評議員を委嘱しました。

区分	新任	役職
評議員	(12.10.1付) 山内 喜明	弁護士
評議員	(12.10.1付) 住田 健二	(社)日本原子力学会 会長
評議員	(12.10.1付) 関 要	(社)日本証券アナリスト協会 理事

指定法人の指定

平成12年11月1日付をもって通商産業大臣から、「特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律」(平成12年法律第117号)第75条第1項に規定する最終処分積立金の管理等の資金管理業務を行う法人として、同法第58条第2項の規定による指定法人の指定を受けました。

名称の変更

平成12年11月1日付をもって内閣総理大臣及び通商産業大臣から、寄附行為の一部変更について認可を受け、これにより、同日付で(財)原子力環境整備センターから「(財)原子力環境整備促進・資金管理センター」に名称変更しました。

研究発表会の開催

平成12年11月15日(水)に開催し、「ウラン廃棄物の処理処分について」及び「高レベル放射性廃棄物に係る各国の資金確保制度について」の2テーマについて発表を行うとともに講演「埋蔵文化財の発見と保存」を行いました。



平成12年度調査研究受託状況

平成12年9月1日から平成12年11月末までの間に、次の受託契約が締結されました。

受託者	調査研究課題	契約年月日
電力各社等	・ 樹脂廃棄物等の核種閉じ込め性能評価に関する研究	12.10.31
	・ TRU核種を含む放射性廃棄物の安全確保に関する研究	12.11.13

編集発行

財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター
〒105-0001 東京都港区虎ノ門2丁目8番10号 第15森ビル
TEL 03-3504-1081(代表) 資金管理業務部 TEL 03-5157-5850
FAX 03-3504-1297 FAX 03-5157-5860
<http://www.rwmc.or.jp/>